



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 589 301 A1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 93114540.3

㉔ Anmeldetag: 10.09.93

㉑ Int. Cl.<sup>5</sup>: **C07D 277/56**, C07D 231/14,  
C07D 333/38, C07D 335/02,  
A01N 43/78, A01N 43/10,  
A01N 43/18, A01N 43/56

㉓ Priorität: 21.09.92 DE 4231517

㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
30.03.94 Patentblatt 94/13

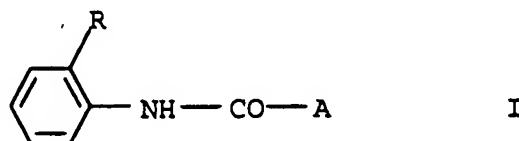
㉖ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT  
SE**

㉗ Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-67063 Ludwigshafen(DE)**

㉘ Erfinder: **Elcken, Karl, Dr.**  
**Am Huettenwingert 12**  
**D-6706 Wachenheim(DE)**  
Erfinder: **Koenig, Hartmann, Dr.**  
**Albert-Einstein-Allee 16**  
**D-6703 Limburgerhof(DE)**  
Erfinder: **Ammermann, Eberhard, Dr.**  
**Von-Gagern-Strasse 2**  
**d-6148 Heppenheim(DE)**  
Erfinder: **Lorenz, Gisela, Dr.**  
**Erlenweg 13**  
**D-6730 Neustadt(DE)**

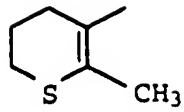
㉙ Carbonsäureanilide, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen.

㉚ Carbonsäureanilide der Formel I

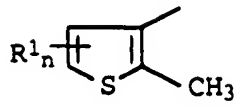


in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

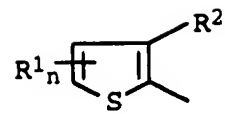
- R ggf. subst. Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkynyl, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy oder Phenyl;  
A einer der Reste A1 bis A5



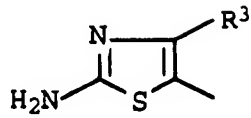
A1



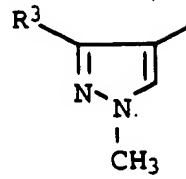
A2



A3



A4



A5

mit

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Alkyl;

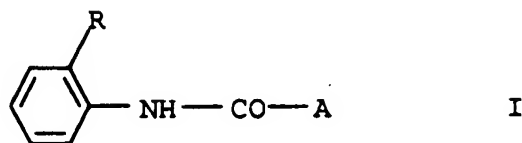
R<sup>2</sup> Halogen oder Alkyl;

R<sup>3</sup> Alkyl oder Halogenalkyl;

n 1 oder 2,

Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie sie enthaltende Mittel und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

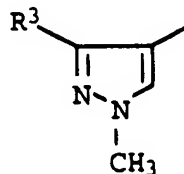
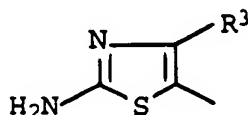
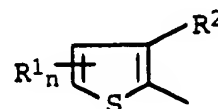
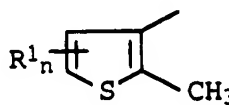
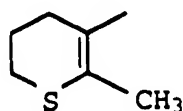
Die vorliegende Erfindung betrifft Carbonsäureanilide der Formel I



10 in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

- R C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können; C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyloxy oder C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkenyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen tragen können; Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio;

- A ein cyclischer Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5:



in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sup>2</sup> Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R<sup>1</sup> verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt,

wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht,

ausgenommen Verbindungen I, in denen A für A5 steht und

- R<sup>3</sup> Methyl bedeutet, wenn

R für Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht oder in denen

- R<sup>3</sup> Difluormethyl bedeutet, wenn

R für Cyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 2,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t-Butylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentyloxy, 5,5-Dimethylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht oder in denen

- R<sup>3</sup> Chlordifluormethyl bedeutet, wenn

R für Cyclopentyl oder Cycloheptyl steht oder in denen

- R<sup>3</sup> Trifluormethyl bedeutet, wenn

R für Cyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, 4-Methylcyclohexyloxy, 2,6-Dimethylcyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 2-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t-Butylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Ethyl-2-methylcyclohex-

1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentyloxy, 2-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 3-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel und Verfahren zu deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen, insbesondere Botrytis.

Aus der Literatur sind N-(2-Methylphenyl)-3-methylthiophen-2-carbonsäureamid, N-(2-Methylphenyl)-2,5-dimethylthiophen-3-carbonsäureamid und N-(2-Methylphenyl)-1,3,5-trimethylpyrrazol-4-carbonsäureamid als fungizide Wirkstoffe bekannt (DE-A 27 01 091; Pestic. Biochem. Physiol., 25(2), 188-204 (1986)).

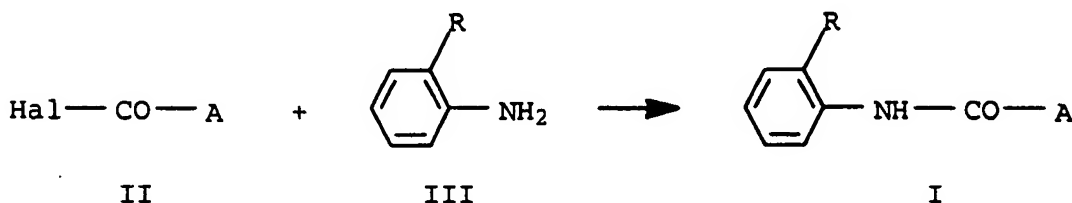
Außerdem werden in der nachveröffentlichten Anmeldung WO-A 93/11,117 die vom den Verbindungen I ausgenommenen Pyrazolcarbonsäureanilide als fungizid wirksam beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren neue fungizid wirksame Verbindungen mit verbessertem Wirkungsspektrum.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen I gefunden.

Außerdem wurden Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel und Verfahren zu deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen gefunden.

Man erhält die Verbindungen I im allgemeinen dadurch, daß man ein Carbonsäurehalogenid der Formel II in an sich bekannter Weise (z.B. J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., 382 f, McGraw-Hill, 1977) in Gegenwart einer Base mit einem Anilin der Formel III umsetzt.



Der Rest Hal in der Formel II steht für ein Halogenatom wie Chlor, Brom und Jod, insbesondere Chlor oder Brom. Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -20 °C bis 100 °C, vorzugsweise 0 °C bis 50 °C.

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylalkylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol sowie Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, besonders bevorzugt Toluol und Tetrahydrofuran.

Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide wie Lithiumoxid, Natriumoxid, Calciumoxid und Magnesiumoxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetallamide wie Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, und metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle wie Methylolithium, Butyllithium und Phenyllithium, Alkylmagnesiumhalogenide wie Methylmagnesiumchlorid sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Kaliumethanolat, Kalium-tert.-Butanolat und Dimethoxymagnesium außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Triisopropylethylamin und N-Methylpiperidin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht.

Besonders bevorzugt werden Triethylamin und Pyridin verwendet.

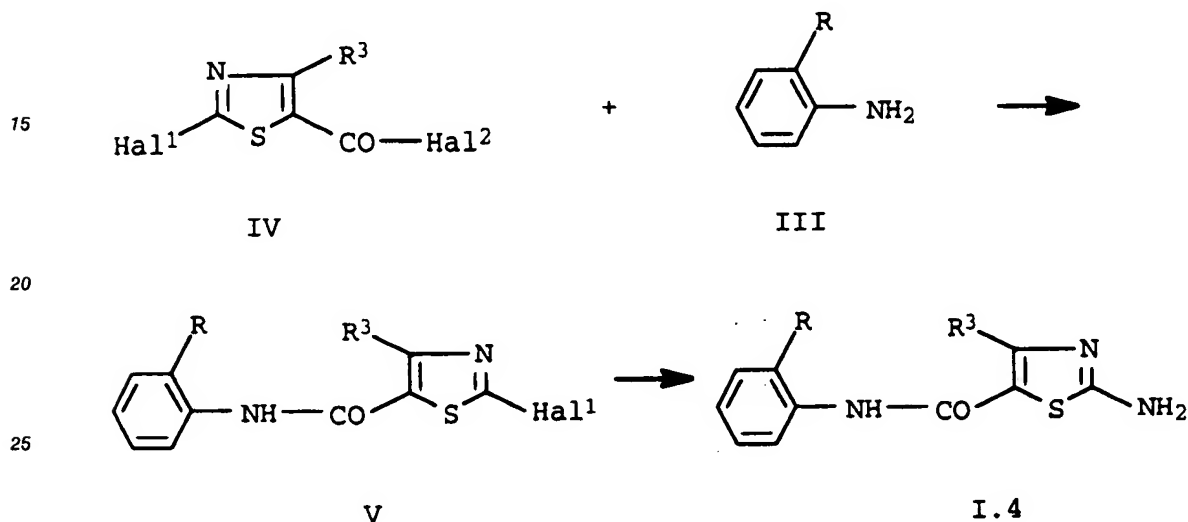
Die Basen werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen bezogen auf die Verbindung II eingesetzt. Sie können aber auch in einem Überschuß von 5 mol-% bis 30 mol-%, vorzugsweise 5 mol-% bis 10 mol-%, oder - im Falle der Verwendung von tertiären Aminen - gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, II in einem Überschuß von 1 mol-% bis 20 mol-%, vorzugsweise 1 mol-% bis 10

mol-%, bezogen auf III einzusetzen.

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Ausgangsstoffe der Formel II und III sind bekannt oder können analog zu den bekannten Verbindungen synthetisiert werden (Helv. Chim. Acta, 60, 978 (1977); Zh. Org. Khim., 26, 1527 (1990); Heterocycles 26, 1885 (1987); Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim., 2160 (1982); THL 28, 593 (1987); THL 29, 5463 (1988)).

Verbindungen I, in denen A für ein 2-Aminothiazol A4 steht, erhält man besonders vorteilhaft dadurch, daß man zunächst aus eine 2-Halogen-thiazol-5-carbonsäurehalogenid der Formel IV und einem Anilin der Formel III das entsprechende N-Phenyl-2-halogenthiazol-5-carbonsäureamid V herstellt und V anschließend mit Ammoniak zum entsprechenden Carbonsäureanilid I.4 umsetzt.



30 Hal<sup>1</sup> und Hal<sup>2</sup> stehen jeweils für Halogenatome wie Chlor, Brom und Jod, wobei in der Position Hal<sup>1</sup> Chlor und in der Position Hal<sup>2</sup> Chlor und Brom bevorzugt sind.

Die Umsetzung von V mit Ammoniak erfolgt in an sich bekannter Weise bei Temperaturen von 50 °C bis 200 °C, bei einem Überdruck von 1 bis 200 atm., vorzugsweise 5 bis 50 atm. in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators.

35 Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und  
Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe  
wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethy-  
lether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton,  
Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol,  
40 Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol sowie Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, besonders bevor-  
zugt Alkohole wie Ethanol und Isopropanol.

Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Katalysatoren kommen beispielsweise Phenylsulfonsäure und Hydroxybenzoesäure in Betracht.

Der Katalysator wird im allgemeinen in Mengen von 0,1 mol-% bis 20 mol-%, vorzugsweise von 0,5  
45 mol-% bis 5 mol-%, bezogen auf V eingesetzt.

Im Hinblick auf ihre Verwendung in fungiziden Mitteln kommen Verbindungen der Formel I in Betracht, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

|   |   |
|---|---|
| R | <p>C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl wie Ethyl und geradkettiges oder verzweigtes Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl, besonders geradkettiges oder verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl wie Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-3-methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylheptyl, 1-Ethylhexyl, 2-Ethylhexyl, 1-Propylpentyl, 2-Propylpentyl, Nonyl, 1-Methyloctyl, 2-Methyloctyl, 1-Ethylheptyl, 2-Ethylheptyl, 1-Propylhexyl, 2-Propylhexyl, Decyl, 1-Methylnonyl, 2-Methylnonyl, 1-Ethylloctyl, 2-Ethylloctyl, 1-Propylheptyl und 2-Propylheptyl,</p> |
|---|---|

insbesondere Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, Hexyl, Heptyl und 1-Methylheptyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy wie Ethoxy und geradkettiges oder verzweigtes Propyloxy, Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy und Dodecyloxy, besonders geradkettiges oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy wie Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, n-Pentyloxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, n-Hexyloxy, 1-Methylpentyloxy, 2-Methylpentyloxy, 3-Methylpentyloxy, 4-Methylpentyloxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy 1-Ethyl-2-methylpropoxy, n-Heptyloxy, 1-Methylhexyloxy, 2-Methylhexyloxy, 3-Methylhexyloxy, 4-Methylhexyloxy, 5-Methylhexyloxy, 1-Ethylpentyloxy, 2-Ethylpentyloxy, 1-Propylbutoxy, Octyloxy, 1-Methylheptyloxy, 2-Methylheptyloxy, 1-Ethylhexyloxy, 2-Ethylhexyloxy, 1-Propylpentyloxy, 2-Propylpentyloxy, Nonyloxy, 1-Methyloctyloxy, 2-Methyloctyloxy, 1-Ethylheptyloxy, 2-Ethylheptyloxy, 1-Propylhexyloxy, 2-Propylhexyloxy, Decyloxy, 1-Methylnonyloxy, 2-Methylnonyloxy, 1-Ethylloctyloxy, 2-Ethylloctyloxy, 1-Propylheptyloxy und 2-Propylheptyloxy, insbesondere Ethoxy, Propyloxy, 1-Methylethoxy, Butyloxy, 1-Methylpropyloxy, 2-Methylpropyloxy, 1,1-Dimethylethoxy, Pentyloxy, Hexyloxy und 2-Ethylhexyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise Halogenalkoxy wie Chlormethyloxy, Dichlormethyloxy, Trichlormethyloxy, Fluormethyloxy, Difluormethyloxy, Trifluormethyloxy, Chlorfluormethyloxy, Dichlorfluormethyloxy, Chlordifluormethyloxy, 1-Fluorethyloxy, 2-Fluorethyloxy, 2,2-Difluorethyloxy, 2,2,2-Trifluorethyloxy, 2-Chlor-2-fluorethyloxy, 2-Chlor-2,2-difluorethyloxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethyloxy, 2,2,2-Trichlorethyloxy und Pentafluorethyloxy;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl wie geradkettiges oder verzweigtes Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl und Dodecenyl, besonders gradkettiges oder verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-2-hexenyl, 2-Methyl-2-hexenyl, 1-Methyl-3-hexenyl, 2-Methyl-3-hexenyl, 1-Ethyl-2-pentenyl, 2-Ethyl-2-pentenyl, 1-Ethyl-3-pentenyl, 2-Ethyl-3-pentenyl, 1-Methyl-2-heptenyl, 2-Methyl-2-heptenyl, 1-Methyl-3-heptenyl, 2-Methyl-3-heptenyl, 1-Ethyl-2-hexenyl, 2-Ethyl-2-hexenyl, 1-Ethyl-3-hexenyl, 2-Ethyl-3-hexenyl, 1-Methyl-2-octenyl, 2-Methyl-2-octenyl, 1-Methyl-3-octenyl, 2-Methyl-3-octenyl, 1-Ethyl-2-heptenyl, 2-Ethyl-2-heptenyl, 1-Ethyl-3-heptenyl, 2-Ethyl-3-heptenyl, 1-Ethyl-2-octenyl, 2-Ethyl-2-octenyl, 1-Ethyl-3-octenyl und 2-Ethyl-3-octenyl, insbesondere 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-(1-Methylethyl)-2-butenyl, 1-Butyl-2-butenyl, 1-Methyl-2-pentenyl und 1,4-Dimethyl-2-pentenyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, insbesondere 3-Chlor-2-propenyl, 2,3-Dichlor-2-propenyl, 2,3,3-Trichlor-2-propenyl;

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyloxy wie geradkettiges oder verzweigtes Propenyloxy, Butenyloxy, Pentyloxy, Hexenyloxy, Heptenyloxy, Octenyloxy, Nonyloxy, Decenyloxy, Undecenyloxy und Dodecenyloxy, besonders gradkettiges oder verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyloxy wie 2-Propenyloxy, 2-Buten-

xyloxy, 3-Butenyloxy, 1-Methyl-2-propenyloxy, 2-Methyl-2-propenyloxy, 2-Pentenyloxy, 3-Pentenyloxy, 4-Pentenyloxy, 1-Methyl-2-butenyloxy, 2-Methyl-2-butenyloxy, 3-Methyl-2-butenyloxy, 1-Methyl-3-butenyloxy, 2-Methyl-3-butenyloxy, 3-Methyl-3-butenyloxy, 1,1-Dimethyl-2-propenyloxy, 1,2-Dimethyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-2-propenyloxy, 2-Hexenyloxy, 3-Hexenyloxy, 4-Hexenyloxy, 5-Hexenyloxy, 1-Methyl-2-pentenyloxy, 2-Methyl-2-pentenyloxy, 3-Methyl-2-pentenyloxy, 4-Methyl-2-pentenyloxy, 1-Methyl-3-pentenyloxy, 2-Methyl-3-pentenyloxy, 3-Methyl-3-pentenyloxy, 4-Methyl-3-pentenyloxy, 1-Methyl-4-pentenyloxy, 2-Methyl-4-pentenyloxy, 3-Methyl-4-pentenyloxy, 4-Methyl-4-pentenyloxy, 1,1-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,1-Dimethyl-3-butenyloxy, 1,2-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,2-Dimethyl-3-butenyloxy, 1,3-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,3-Dimethyl-3-butenyloxy, 2,2-Dimethyl-3-butenyloxy, 2,3-Dimethyl-2-butenyloxy, 2,3-Dimethyl-3-butenyloxy, 1-Ethyl-2-butenyloxy, 1-Ethyl-3-butenyloxy, 2-Ethyl-2-butenyloxy, 2-Ethyl-3-butenyloxy, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyloxy, 1-Methyl-2-pentenyloxy, 2-Methyl-2-pentenyloxy, 1-Methyl-3-pentenyloxy, 2-Methyl-3-pentenyloxy, 1-Methyl-2-hexenyloxy, 2-Methyl-2-hexenyloxy, 1-Methyl-3-hexenyloxy, 2-Methyl-3-hexenyloxy, 1-Ethyl-2-pentenyloxy, 2-Ethyl-2-pentenyloxy, 1-Ethyl-3-pentenyloxy, 2-Ethyl-3-pentenyloxy, 1-Methyl-2-heptenyloxy, 2-Methyl-2-heptenyloxy, 1-Methyl-3-heptenyloxy, 2-Methyl-3-heptenyloxy, 1-Ethyl-2-hexenyloxy, 2-Ethyl-2-hexenyloxy, 1-Ethyl-3-hexenyloxy, 2-Ethyl-3-hexenyloxy, 1-Methyl-2-octenyloxy, 2-Methyl-2-octenyloxy, 1-Methyl-3-octenyloxy, 2-Methyl-3-octenyloxy, 1-Ethyl-2-heptenyloxy, 2-Ethyl-2-heptenyloxy, 1-Ethyl-3-heptenyloxy, 2-Ethyl-3-heptenyloxy, 1-Ethyl-2-octenyloxy, 2-Ethyl-2-octenyloxy, 1-Ethyl-3-octenyloxy und 2-Ethyl-3-octenyloxy, insbesondere 2-Propenyloxy, 1-Methyl-2-propenyloxy, 2-Methyl-2-propenyloxy, 2-Pentenyloxy, 3-Pentenyloxy, 1-Methyl-2-butenyloxy und 1-Methyl-2-pentenyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, insbesondere 3-Chlor-2-propenyloxy, 2,3-Dichlor-2-propenyloxy und 2,3,3-Trichlor-2-propenyloxy;

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Alkynyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, insbesondere 2-Propinyl, 2-Butinyl und 3-Butinyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise 3-Chlor-2-propinyl, 3-Chlor-2-butinyl und 4-Chlor-3-butinyl;

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy wie 2-Propinyloxy, 2-Butinyloxy, 3-Butinyloxy, 1-Methyl-2-propinyloxy, 2-Pentinyloxy, 3-Pentinyloxy, 4-Pentinyloxy, 1-Methyl-3-butinyloxy, 2-Methyl-3-butinyloxy, 1-Methyl-2-butinyloxy, 1,1-Dimethyl-2-propinyloxy, 1-Ethyl-2-propinyloxy, 2-Hexinyloxy, 3-Hexinyloxy, 4-Alkinyloxy, 5-Hexinyloxy, 1-Methyl-2-pentinyloxy, 1-Methyl-3-pentinyloxy, 1-Methyl-4-pentinyloxy, 2-Methyl-3-pentinyloxy, 2-Methyl-4-pentinyloxy, 3-Methyl-4-pentinyloxy, 4-Methyl-3-pentinyloxy, 1,1-Dimethyl-2-butinyloxy, 1,1-Dimethyl-3-butinyloxy, 1,2-Dimethyl-3-butinyloxy, 2,2-Dimethyl-3-butinyloxy, 1-Ethyl-2-butinyloxy, 1-Ethyl-3-butinyloxy, 2-Ethyl-3-butinyloxy und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyloxy, vorzugsweise 2-Propinyloxy, 2-Butinyloxy, 1-Methyl-2-propinyloxy und 1-Methyl-2-butinyloxy, 2-Propinyloxy, 2-Butinyloxy, 3-Butinyloxy und 1-Methyl-2-propinyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise 3-Chlor-2-propinyloxy, 3-Chlor-2-butinyloxy und 4-Chlor-3-butinyloxy;

C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, wobei diese Ringe ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkenyl wie Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl und Cycloheptenyl, wobei diese Ringe ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyloxy wie Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy und Cycloheptyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können; oder C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkenyloxy wie 1-Cyclobutenyloxy, 2-Cyclobutenyloxy, 1-Cyclopentenyl, 2-

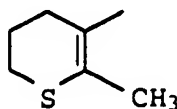
Cyclopentenyl, 3-Cyclopentenyl, 1-Cyclohexenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 1-Cycloheptenyl, 2-Cycloheptenyl, 3-Cycloheptenyl und 4-Cycloheptenyl, wobei diese Ringe ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

5 Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann:

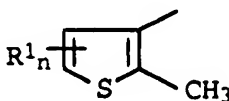
- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie vorstehend genannt;
- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl wie vorstehend genannt;
- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy wie vorstehend genannt;
- 10 - C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy wie vorstehend genannt;
- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio;
- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, besonders C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkylthio wie Chlormethylthio, Dichlormethylthio, Trichlormethylthio, Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlorfluormethylthio, Dichlorfluormethylthio, Chlordifluormethylthio, 1-Fluorethylthio, 2-Fluorethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2-Chlor-2,2-difluorethylthio, 2,2-Dichlor-2-fluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio und Pentafluorethylthio.

steht für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5:

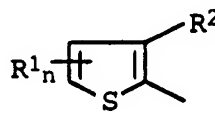
20



A1

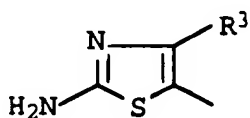


A2

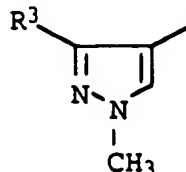


A3

25



A4



A5

30

35

in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

- R<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie vorstehend genannt;
- R<sup>2</sup> Halogen wie vorstehend genannt oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie vorstehend genannt;
- 40 R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie vorstehend genannt oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl wie vorstehend genannt;
- n 1 oder 2, wobei die Reste R<sup>1</sup> verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt,

wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht.

ausgenommen Verbindungen I, in denen A für A5 steht und

- R<sup>3</sup> Methyl bedeutet, wenn
- 45 R für Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht oder in denen
- R<sup>3</sup> Difluormethyl bedeutet, wenn
- R für Cyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 2,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t-Butylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentyloxy, 5,5-Dimethylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 50 Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht oder in denen
- R<sup>3</sup> Chlordifluormethyl bedeutet, wenn
- R für Cyclopentyl oder Cycloheptyl steht oder in denen
- R<sup>3</sup> Trifluormethyl bedeutet, wenn
- 55 R für Cyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, 4-Methylcyclohexyloxy, 2,6-Dimethylcyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 2-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t-Butylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Ethyl-2-methylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopenty-



loxy, 2-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 3-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht.

Im Hinblick auf die biologische Wirkung besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, in denen R die vorstehend gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5 steht, in denen die Substituenten für die folgenden Reste stehen:

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

R<sup>2</sup> Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder Methyl;

R<sup>3</sup> Methyl

oder C<sub>1</sub>-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R<sup>1</sup> verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt,

wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen der R die vorstehend gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5 steht, in denen die Substituenten für die folgenden Gruppen stehen:

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

R<sup>2</sup> Chlor oder Methyl;

R<sup>3</sup> Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R<sup>1</sup> verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt,

wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind außerdem:

- Verbindungen I, in denen

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht.

- Verbindungen I, in denen

A für A1, A3, A4 oder A5 steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A1, A3, A4 oder A5 steht und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht und

insbesondere Verbindungen I, in denen

A für A1, A3, A4 oder A5 und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht.

- Verbindungen I, in denen

A für A1 steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A1 steht und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht und

insbesondere Verbindungen I, in denen

A für A1 steht und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht.

- Verbindungen I, in denen

A für A3 und

R<sup>2</sup> für Chlor oder Methyl steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A3,

R<sup>2</sup> für Chlor oder Methyl und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht,

insbesondere Verbindungen I, in denen

A für A3,

R<sup>2</sup> für Chlor oder Methyl und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl oder Phenyl steht.

- Verbindungen I, in denen

A für A4 und

R<sup>3</sup> für Methyl oder Trifluormethyl steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A4,  
 $R^3$  für Methyl oder Trifluormethyl und  
 R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl  
 oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht und

5 insbesondere Verbindungen I, in denen

A für A4,  
 $R^3$  für Methyl oder Trifluormethyl und  
 R für iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht.

- Verbindungen I, in denen

10 A für A5 und  
 $R^3$  für Methyl oder Trifluormethyl steht,  
 vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A5,  
 $R^3$  für Methyl oder Trifluormethyl und

15 R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy  
 steht und

insbesondere Verbindungen I, in denen

A für A5,  
 $R^3$  für Methyl oder Trifluormethyl und

20 R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht.

Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind in den folgenden Tabellen A bis E zusammen-  
 gestellt.

25

30

35

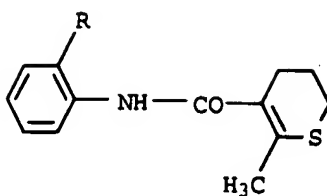
40

45

50

55

Tabelle A



I.1

R

i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>sec.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>sec-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>n-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>sec.-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>

1-Methylvinyl

2-Methylvinyl

Allyl

2-Methylallyl

2-Ethylallyl

1-Methylallyl

1-Ethylallyl

1-Methyl-2-butenyl

1-Ethyl-2-butenyl

1-Isopropyl-2-butenyl

1-n-Butyl-2-butenyl

1-Methyl-2-pentenyl

1,4-Dimethyl-2-pentenyl

Propargyl

2-Butinyl

3-Butinyl

Ethoxy

Propoxy

1-Methylethoxy

n-Butoxy

1-Methylpropoxy

R

2-Methylpropoxy

5

1,1-Dimethylethoxy

n-Pentyloxy

n-Hexyloxy

10

2-Ethylhexyloxy

2-Propenyloxy

2-Butenyloxy

2-Methyl-2-propenyloxy

15

2-Pentenyloxy

3-Pentenyloxy

3-Chlor-2-propenyloxy

20

2,3-Dichlor-2-propenyloxy

2,3,3-Trichlor-propenyloxy

2-Propinyloxy

2-Butinyl-oxy

25

3-Butinyl-oxy

1-Methyl-2-propinyloxy

Cyclopropyl

30

Cyclobutyl

Cyclopentyl

Cyclohexyl

3-Cyclopentenyl

35

1-Cyclopentenyl

3-Cyclohexenyl

1-Cyclohexenyl

40

Cyclopentyloxy

Cyclohexyloxy

3-Cyclopentenyl-oxy

3-Cyclohexenyl-oxy

45

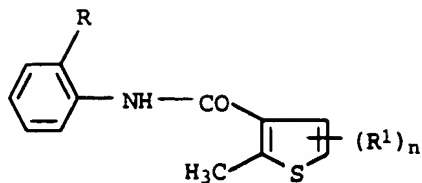
Phenyl

2-Fluorphenyl

50

55

Tabelle B

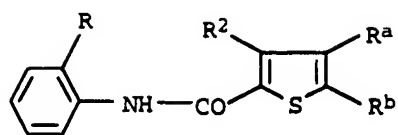


I.2

| (R <sup>1</sup> ) <sub>n</sub>       | R                                   |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 5-CH <sub>3</sub>                    | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | sec.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>    |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | sec-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>    |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>    |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | sec.-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | Ethoxy                              |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | Propoxy                             |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | 1-Methylethoxy                      |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | n-Butoxy                            |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | 1-Methylpropoxy                     |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | 2-Methylpropoxy                     |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | 1,1-Dimethylethoxy                  |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | n-Pentyloxy                         |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | n-Hexyloxy                          |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | Cyclopentyl                         |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | Cyclohexyl                          |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | 3-Cyclopentenyl                     |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | 1-Cyclopentenyl                     |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | 3-Cyclohexenyl                      |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | 1-Cyclohexenyl                      |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | Cyclopentyloxy                      |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | Cyclohexyloxy                       |
| 5-CH <sub>3</sub>                    | 2-Cyclopentenylloxy                 |
| 4, 5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| 4, 5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |

| $(R^1)_n$                           | R                                   |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | sec.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>    |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | sec-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>    |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>    |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | sec.-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Ethoxy                              |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Propoxy                             |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1-Methylethoxy                      |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | n-Butoxy                            |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1-Methylpropoxy                     |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 2-Methylpropoxy                     |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1,1-Dimethylethoxy                  |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | n-Pentyloxy                         |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | n-Hexyloxy                          |
| 4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Cyclopentyl                         |

Tabelle C



I.3

| $R^a$ | $R^b$ | $R^2$           | R                                   |
|-------|-------|-----------------|-------------------------------------|
| H     | H     | Cl              | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| H     | H     | Cl              | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| H     | H     | Cl              | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| H     | H     | Cl              | sec.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| H     | H     | Cl              | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| H     | H     | Cl              | tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |
| H     | H     | Cl              | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>    |
| H     | H     | Cl              | sec-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  |
| H     | H     | Cl              | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>    |
| H     | H     | Cl              | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>    |
| H     | H     | Cl              | sec.-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| H     | H     | Cl              | Ethoxy                              |
| H     | H     | Cl              | Propoxy                             |
| H     | H     | Cl              | 1-Methylethoxy                      |
| H     | H     | Cl              | n-Butoxy                            |
| H     | H     | Cl              | 1-Methylpropoxy                     |
| H     | H     | Cl              | 2-Methylpropoxy                     |
| H     | H     | Cl              | 1,1-Dimethylethoxy                  |
| H     | H     | Cl              | n-Pentyloxy                         |
| H     | H     | Cl              | n-Hexyloxy                          |
| H     | H     | Cl              | Cyclopentyl                         |
| H     | H     | Cl              | Cyclopentenyl                       |
| H     | H     | Cl              | Cyclohexyl                          |
| H     | H     | Cl              | Phenyl                              |
| H     | H     | CH <sub>3</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| H     | H     | CH <sub>3</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| H     | H     | CH <sub>3</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| H     | H     | CH <sub>3</sub> | sec.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| H     | H     | CH <sub>3</sub> | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| H     | H     | CH <sub>3</sub> | tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |
| H     | H     | CH <sub>3</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>    |

| R <sup>a</sup>  | R <sup>b</sup> | R <sup>2</sup>  | R                                   |
|-----------------|----------------|-----------------|-------------------------------------|
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | sec-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>    |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>    |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | sec.-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | Ethoxy                              |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | Propoxy                             |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | 1-Methylethoxy                      |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | n-Butoxy                            |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | 1-Methylpropoxy                     |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | 2-Methylpropoxy                     |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | 1,1-Dimethylethoxy                  |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | n-Pentyloxy                         |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | n-Hexyloxy                          |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | Cyclopentyl                         |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | Cyclopentenyl                       |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | Cyclohexyl                          |
| H               | H              | CH <sub>3</sub> | Phenyl                              |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | sec.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>    |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | sec-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>    |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>    |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | sec.-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | Ethoxy                              |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | Propoxy                             |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | 1-Methylethoxy                      |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | n-Butoxy                            |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | 1-Methylpropoxy                     |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | 2-Methylpropoxy                     |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | 1,1-Dimethylethoxy                  |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | n-Pentyloxy                         |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | n-Hexyloxy                          |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | Cyclopentyl                         |



| R <sup>a</sup>  | R <sup>b</sup> | R <sup>2</sup>  | R             |
|-----------------|----------------|-----------------|---------------|
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | Cyclopentenyl |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | Cyclohexyl    |
| CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | Phenyl        |

5

10

15

20

25

30

35

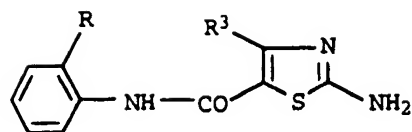
40

45

50

55

Tabelle D



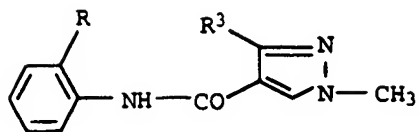
I.4

| R <sup>3</sup>  | R                                   |
|-----------------|-------------------------------------|
| CF <sub>3</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| CF <sub>3</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| CF <sub>3</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| CF <sub>3</sub> | sec.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| CF <sub>3</sub> | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| CF <sub>3</sub> | tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |
| CF <sub>3</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>    |
| CF <sub>3</sub> | sec.-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| CF <sub>3</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>    |
| CF <sub>3</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>    |
| CF <sub>3</sub> | sec.-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| CF <sub>3</sub> | 1-Methylvinyl                       |
| CF <sub>3</sub> | 2-Methylvinyl                       |
| CF <sub>3</sub> | Allyl                               |
| CF <sub>3</sub> | 2-Methylallyl                       |
| CF <sub>3</sub> | 2-Ethylallyl                        |
| CF <sub>3</sub> | 1-Methylallyl                       |
| CF <sub>3</sub> | 1-Ethylallyl                        |
| CF <sub>3</sub> | 1-Methyl-2-butenyl                  |
| CF <sub>3</sub> | 1-Ethyl-2-butenyl                   |
| CF <sub>3</sub> | 1-Isopropyl-2-butenyl               |
| CF <sub>3</sub> | 1-n-Butyl-2-butenyl                 |
| CF <sub>3</sub> | 1-Methyl-2-pentenyl                 |
| CF <sub>3</sub> | 1,4-Dimethyl-2-pentenyl             |
| CF <sub>3</sub> | Propargyl                           |
| CF <sub>3</sub> | 2-Butinyl                           |
| CF <sub>3</sub> | 3-Butinyl                           |
| CF <sub>3</sub> | Ethoxy                              |
| CF <sub>3</sub> | Propoxy                             |
| CF <sub>3</sub> | 1-Methylethoxy                      |

| R <sup>3</sup>  | R                                   |
|-----------------|-------------------------------------|
| CF <sub>3</sub> | n-Butoxy                            |
| CF <sub>3</sub> | 1-Methylpropoxy                     |
| CF <sub>3</sub> | 2-Methylpropoxy                     |
| CF <sub>3</sub> | 1,1-Dimethylethoxy                  |
| CF <sub>3</sub> | n-Pentyloxy                         |
| CF <sub>3</sub> | n-Hexyloxy                          |
| CF <sub>3</sub> | 2-Ethylhexyloxy                     |
| CF <sub>3</sub> | 2-Propenyloxy                       |
| CF <sub>3</sub> | 2-Butenyloxy                        |
| CF <sub>3</sub> | 2-Methyl-2-propenyloxy              |
| CF <sub>3</sub> | 2-Pentenyloxy                       |
| CF <sub>3</sub> | 3-Pentenyloxy                       |
| CF <sub>3</sub> | 3-Chlor-2-propenyloxy               |
| CF <sub>3</sub> | 2,3-Dichlor-2-propenyloxy           |
| CF <sub>3</sub> | 2,3,3-Trichlor-propenyloxy          |
| CF <sub>3</sub> | 2-Propinyloxy                       |
| CF <sub>3</sub> | 2-Butinyl-oxy                       |
| CF <sub>3</sub> | 3-Butinyl-oxy                       |
| CF <sub>3</sub> | 1-Methyl-2-propinyloxy              |
| CF <sub>3</sub> | Cyclopropyl                         |
| CF <sub>3</sub> | Cyclobutyl                          |
| CF <sub>3</sub> | Cyclopentyl                         |
| CF <sub>3</sub> | Cyclohexyl                          |
| CF <sub>3</sub> | 3-Cyclopentenyl                     |
| CF <sub>3</sub> | 1-Cyclopentenyl                     |
| CF <sub>3</sub> | 3-Cyclohexenyl                      |
| CF <sub>3</sub> | 1-Cyclohexenyl                      |
| CF <sub>3</sub> | Cyclopentyloxy                      |
| CF <sub>3</sub> | Cyclohexyloxy                       |
| CF <sub>3</sub> | 3-Cyclopentenyl-oxy                 |
| CF <sub>3</sub> | 3-Cyclohexenyl-oxy                  |
| CH <sub>3</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| CH <sub>3</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| CH <sub>3</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| CH <sub>3</sub> | sec.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| CH <sub>3</sub> | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| CH <sub>3</sub> | tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |
| CH <sub>3</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>    |

| $R^3$            | R                                   |
|------------------|-------------------------------------|
| CH <sub>3</sub>  | sec.-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>    |
| CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>    |
| CH <sub>3</sub>  | sec.-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| CH <sub>3</sub>  | Ethoxy                              |
| CH <sub>3</sub>  | Propoxy                             |
| CH <sub>3</sub>  | 1-Methylethoxy                      |
| CH <sub>3</sub>  | n-Butoxy                            |
| CH <sub>3</sub>  | 1-Methylpropoxy                     |
| CH <sub>3</sub>  | 2-Methylpropoxy                     |
| CH <sub>3</sub>  | 1,1-Dimethylethoxy                  |
| CH <sub>3</sub>  | n-Pentyloxy                         |
| CH <sub>3</sub>  | n-Hexyloxy                          |
| CH <sub>3</sub>  | Cyclopentyl                         |
| CH <sub>3</sub>  | Cyclopentenyl                       |
| CH <sub>3</sub>  | Cyclohexyl                          |
| CH <sub>3</sub>  | 1-Ethylpropoxy                      |
| CH <sub>3</sub>  | Cyclopentyloxy                      |
| CH <sub>3</sub>  | 3-Cyclohexenyloxy                   |
| CH <sub>3</sub>  | 2-Methyl-2-propenyloxy              |
| CHF <sub>2</sub> | Phenyl                              |
| CHF <sub>2</sub> | 2-Fluorphenyl                       |

Tabelle E



I.5

| R <sup>3</sup>  | R                                   |
|-----------------|-------------------------------------|
| CF <sub>3</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| CF <sub>3</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| CF <sub>3</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| CF <sub>3</sub> | sec.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| CF <sub>3</sub> | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| CF <sub>3</sub> | tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |
| CF <sub>3</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>    |
| CF <sub>3</sub> | sec.-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| CF <sub>3</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>    |
| CF <sub>3</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>    |
| CF <sub>3</sub> | sec.-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| CF <sub>3</sub> | 1-Methylvinyl                       |
| CF <sub>3</sub> | 2-Methylvinyl                       |
| CF <sub>3</sub> | Allyl                               |
| CF <sub>3</sub> | 2-Methylallyl                       |
| CF <sub>3</sub> | 2-Ethylallyl                        |
| CF <sub>3</sub> | 1-Methylallyl                       |
| CF <sub>3</sub> | 1-Ethylallyl                        |
| CF <sub>3</sub> | 1-Methyl-2-butenyl                  |
| CF <sub>3</sub> | 1-Ethyl-2-butenyl                   |
| CF <sub>3</sub> | 1-Isopropyl-2-butenyl               |
| CF <sub>3</sub> | 1-n-Butyl-2-butenyl                 |
| CF <sub>3</sub> | 1-Methyl-2-pentenyl                 |
| CF <sub>3</sub> | 1,4-Dimethyl-2-pentenyl             |
| CF <sub>3</sub> | Propargyl                           |
| CF <sub>3</sub> | 2-Butinyl                           |
| CF <sub>3</sub> | 3-Butinyl                           |
| CF <sub>3</sub> | Ethoxy                              |
| CF <sub>3</sub> | Propoxy                             |
| CF <sub>3</sub> | 1-Methylethoxy                      |
| CF <sub>3</sub> | n-Butoxy                            |

| R <sup>3</sup>  | R                                   |
|-----------------|-------------------------------------|
| CF <sub>3</sub> | 1-Methylpropoxy                     |
| CF <sub>3</sub> | 2-Methylpropoxy                     |
| CF <sub>3</sub> | 1,1-Dimethylethoxy                  |
| CF <sub>3</sub> | n-Pentyloxy                         |
| CF <sub>3</sub> | n-Hexyloxy                          |
| CF <sub>3</sub> | 2-Ethylhexyloxy                     |
| CF <sub>3</sub> | 2-Propenyloxy                       |
| CF <sub>3</sub> | 2-Butenyloxy                        |
| CF <sub>3</sub> | 2-Methyl-2-propenyloxy              |
| CF <sub>3</sub> | 2-Pentenyloxy                       |
| CF <sub>3</sub> | 3-Pentenyloxy                       |
| CF <sub>3</sub> | 3-Chlor-2-propenyloxy               |
| CF <sub>3</sub> | 2,3-Dichlor-2-propenyloxy           |
| CF <sub>3</sub> | 2,3,3-Trichlor-propenyloxy          |
| CF <sub>3</sub> | 2-Propinyloxy                       |
| CF <sub>3</sub> | 2-Butinyl-oxy                       |
| CF <sub>3</sub> | 3-Butinyl-oxy                       |
| CF <sub>3</sub> | 1-Methyl-2-propinyloxy              |
| CF <sub>3</sub> | Cyclopropyl                         |
| CF <sub>3</sub> | Cyclobutyl                          |
| CF <sub>3</sub> | 3-Cyclopentenyl                     |
| CF <sub>3</sub> | 1-Cyclopentenyl                     |
| CF <sub>3</sub> | 3-Cyclohexenyl                      |
| CF <sub>3</sub> | Cyclopentyloxy                      |
| CF <sub>3</sub> | 3-Cyclopentenyloxy                  |
| CF <sub>3</sub> | 3-Cyclohexenyloxy                   |
| CH <sub>3</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| CH <sub>3</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| CH <sub>3</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| CH <sub>3</sub> | sec.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| CH <sub>3</sub> | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| CH <sub>3</sub> | tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |
| CH <sub>3</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>    |
| CH <sub>3</sub> | sec.-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| CH <sub>3</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>    |
| CH <sub>3</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>    |
| CH <sub>3</sub> | sec.-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| CH <sub>3</sub> | Ethoxy                              |

| R <sup>3</sup>   | R                                   |
|------------------|-------------------------------------|
| CH <sub>3</sub>  | Propoxy                             |
| CH <sub>3</sub>  | 1-Methylethoxy                      |
| CH <sub>3</sub>  | n-Butoxy                            |
| CH <sub>3</sub>  | 1-Methylpropoxy                     |
| CH <sub>3</sub>  | 2-Methylpropoxy                     |
| CH <sub>3</sub>  | 1,1-Dimethylethoxy                  |
| CH <sub>3</sub>  | n-Pentyloxy                         |
| CH <sub>3</sub>  | n-Hexyloxy                          |
| CH <sub>3</sub>  | Cyclopentenyl                       |
| CH <sub>3</sub>  | 1-Ethyl-propoxy                     |
| CH <sub>3</sub>  | Cyclopentyloxy                      |
| CH <sub>3</sub>  | 2-Cyclohexenyloxy                   |
| CH <sub>3</sub>  | 2-Methyl-2-propenyloxy              |
| CHF <sub>2</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| CHF <sub>2</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| CHF <sub>2</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| CHF <sub>2</sub> | sec.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| CHF <sub>2</sub> | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |
| CHF <sub>2</sub> | tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |
| CHF <sub>2</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>    |
| CHF <sub>2</sub> | sec.-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| CHF <sub>2</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>    |
| CHF <sub>2</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>    |
| CHF <sub>2</sub> | sec.-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| CHF <sub>2</sub> | Ethoxy                              |
| CHF <sub>2</sub> | Propoxy                             |
| CHF <sub>2</sub> | 1-Methylethoxy                      |
| CHF <sub>2</sub> | n-Butoxy                            |
| CHF <sub>2</sub> | 1-Methylpropoxy                     |
| CHF <sub>2</sub> | 2-Methylpropoxy                     |
| CHF <sub>2</sub> | 1,1-Dimethylethoxy                  |
| CHF <sub>2</sub> | n-Pentyloxy                         |
| CHF <sub>2</sub> | n-Hexyloxy                          |
| CHF <sub>2</sub> | Cyclopentenyl                       |
| CHF <sub>2</sub> | Cyclohexyl                          |
| CHF <sub>2</sub> | 1-Ethyl-propoxy                     |
| CHF <sub>2</sub> | Cyclopentyloxy                      |
| CHF <sub>2</sub> | 2-Cyclohexenyloxy                   |

| R <sup>3</sup>   | R                      |
|------------------|------------------------|
| CHF <sub>2</sub> | 2-Methyl-2-propenyloxy |
| CHF <sub>2</sub> | Phenyl                 |
| CF <sub>3</sub>  | 2-Fluorphenyl          |
| CH <sub>3</sub>  | Phenyl                 |
| CH <sub>3</sub>  | 2-Fluorphenyl          |
| CHF <sub>2</sub> | Phenyl                 |
| CHF <sub>2</sub> | 2-Fluorphenyl          |

Die neuen Wirkstoffe eignen sich besonders zum Schutz von verschiedenen Materialien gegen den Abbau bzw. die Zerstörung durch Bakterien oder Pilze oder gegen den Befall und Bewuchs durch Mikroorganismen. Materialien, die mit den neuen Wirkstoffen konserviert bzw. mikrozid ausgerüstet werden können, sind beispielsweise Leime und Klebstoffe, Stärkelösungen, Wachsemulsionen, Tonemulsionen, Schichten, Appreturen, Spinnbäder, Gelatinezubereitungen, Fensterkitt, Fugendichtungsmassen, Kühlschmierstoffe, Bohreröle, Treibstoffe, Kunststoffdispersionen, Dispersionsfarben, Textilien, Leder, Rohhäute und Kosmetika. Weiterhin sind die Verbindungen als Schleimbekämpfungsmittel in der Papierindustrie, in Rückkühlwerken und in Luftbefeuchtungsanlagen geeignet.

Des weiteren eignen sich die Verbindungen I zum Schutz folgender Pflanzenarten vor dem Befall durch Mikroorganismen:

Getreide (z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorghum und Verwandte); Rüben (z.B. Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst (z.B. Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erdbeeren, Himbeeren und Brombeeren); Hülsenfrüchte (z.B. Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Ölkulturen (z.B. Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gurkengewächse (z.B. Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergräser (z.B. Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte (z.B. Orangen, Zitronen, Pampelmusen, Mandarinen); Gemüsesorten (z.B. Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlrarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeergewächse (z.B. Avocado, Cinnamomum, Kampfer) oder Pflanzen wie Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Weintrauben, Hopfen, Bananen- und Naturkautschukgewächse. Pflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung aber auch alle Arten von sonstigen Grünbewachsungen, seien es Zierpflanzen (Compositen), Grasflächen, Böschungen oder allgemeine niedrige Bodenbedeckungen (cover crops).

Folgende Mikroorganismen lassen sich beispielsweise mit den neuen Verbindungen I bekämpfen: *Straphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Citrobacter freundii*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Desulfovibrio desulfuricans*, *Streptovorticillium rubrircetuli*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium expansum*, *Penicillium glaucum*, *Paecilomyces variotii*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Aspergillus amstelodami*, *Phoma pigmentovora*, *Phoma violacea*, *Aureobasidium pullulans*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Alternaria tenuis*, *Stemphylium macrosporioidum*, *Cladosporium herbarum*, *Cladosporium resinae*, *Candida albicans*, *Trichophyton mentagrophytes*, *Geotrichum candidans*, *Monilia sitophila*, *Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella vulgaris*, *Nostoc muscorum*, *Oscillatoria limosa* und *Anabaena constricta*.

Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanzen gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser, Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle, z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate), Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.



Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR/HPLC/GC-Spektrum) eingesetzt.

Als übliche Anwendungskonzentration wählt man - bezogen auf das Gewicht des zu schützenden Materials - 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-% an Wirkstoff; beim Einsatz zur Wasserbehandlung, bei der Erdölförderung, in Bohr- und Schneidölen, Treibstoffen, in Schwimmbädern, Rückkühlwerken, Luftbefeuchtungsanlagen oder in der Papierindustrie sind Wirkstoffmengen von 5 bis 500 ppm ausreichend. Gebrauchsfertige Desinfektionsmittellösungen enthalten z.B. 0,5 bis 10 Gew.-% an Wirkstoff.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 7 und 10 Gew.-Teilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;

II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 2, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol ÖlsäureN-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl. Durch feines Verteilen des Gemisches in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 4, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gewichtsteilen Wasser enthält 0,02 Gew.-% des Wirkstoffes.

IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 3, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gew.-Teilen Wasser enthält 0,02 % des Wirkstoffes;

V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphtalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält;

VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 5 und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin. Dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;

VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 6, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde. Diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;

VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 4, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenosulfonsäure harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;

IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 5, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates und 68 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls;

X. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 10 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1, 4 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphtalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge, 38 Gew.-Teilen Kieselsäuregel und 38 Gew.-Teilen Kaolin. Durch feines Verteilen der Mischung in 10 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

Die Wirkstoffe wirken für sich allein als schaumarme Biozide. Eine bedeutende Steigerung der Wirkung dieser Verbindungen enthaltender biozider Zubereitungen wird erzielt, wenn man ihnen noch Tri-C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-alkylmethylammoniumsalze, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen der allgemeinen Formel I, zusetzt.

Die Wirkstoffe können auch mit anderen bekannten Mikrobiziden gemischt werden. In vielen Fällen erhält man dabei einen synergistischen Effekt, d.h. die mikrobizide Wirksamkeit der Mischung ist größer als die der (addierten) Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.

Die Zumischung der bekannten Mikrobizide zu den neuen Substanzen kann in einem Gewichtsverhältnis von 1:100 bis 100:1 erfolgen.

Solche Wirkstoffe sind beispielsweise:

- 2-(Thiocyanomethylthio)-benzthiazol
- 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propenyl-oxy)-ethyl]-1H-imidazol
- 5 2,4,5,6-Tetrachlor-isophthalodinitril
- Methylenbisthiocyanat
- Tributylzinnoxid, -naphthenat, -benzoat, -salicylat
- Mercaptobenzthiazol
- 1,2-Benzisothiazolon und seine Alkalisalze
- 10 Alkaliverbindungen des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids
- 2-(Methoxy-carbonylamino)-benzimidazol
- 2-Methyl-3-oxo-5-chlor-thiazolin-3-on
- Trihydroxymethyl-nitro-methan
- Glutardialdehyd
- 15 Chloracetamid
- Polyhexamethylenbisguanide
- 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on + Magnesiumsalze
- 3,5-Dimethyltetrahydro-1,3,5-2H-thiadiazin-2-thion
- Hexahydrotriazin
- 20 N,N-Methylolchloracetamid
- 2-n-Octyl-4-isothiazol-in-3-on
- Oxazolidine
- Bisoxazolidine
- 2,5-Dihydro-2,5-dialkoxy-2,5-dialkylfurane
- 25 Diethyl-dodecyl-benzyl-ammoniumchlorid
- Dimethyl-octadecyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid
- Dimethyl-didecyl-ammoniumchlorid
- Dimethyl-didodecyl-ammoniumchlorid
- Trimethyl-tetradecylammoniumchlorid
- 30 Benzyl-dimethyl-alkyl-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-ammoniumchlorid
- Dichlorbenzyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid
- Cetylpyridiniumchlorid
- Cetylpyridiniumbromid
- Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid
- 35 Laurylpyridiniumchlorid
- Laurylpyridiniumbisulfat
- Benzyl-dodecyl-di(beta-oxyethyl)-ammoniumchlorid
- Dodecylbenzyl-trimethyl-ammoniumchlorid
- n-Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid
- 40 (Alkylrest: 40 % C<sub>12</sub>, 50 % C<sub>14</sub>, 10 % C<sub>16</sub>)
- Lauryl-dimethyl-ethyl-ammoniumethylsulfat
- n-Alkyl-dimethyl-(1-naphthylmethyl)-ammoniumchlorid
- (Alkylrest: 98 % C<sub>12</sub>, 2 % C<sub>14</sub>)
- Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid
- 45 Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid

Weitere mögliche Mischungspartner sind beispielsweise:

- 50 1,3-Dimethylol-5,5-dimethylhydantoin
- Dimethylolharnstoff
- Tetramethylolacetylendiharnstoff
- Dimethylolglyoxalmonourein
- Hexamethylentetramin
- 55 Glyoxal
- Glutardialdehyd
- N-Methylol-chloracetamid
- 1-(Hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-hydantoin

- 1,3-Bis-(hydroxymethyl)-5,5-dimethylhydantoin  
 Imidazolidinylharnstoff  
 1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantan-chlorid  
 1,3-Bis-( $\beta$ -ethylhexyl)-5-methyl-5-amino-hexahydropyrimidin  
 5 1,3,5-Tris-(hydroxyethyl)-1,3,5-hexahydrotriazin  
 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan  
 5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan  
 2-Brom-2-nitropropandiol  
 1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorphenyl)-biguanid]  
 10 4,4-Diaminodiphenoxypropan  
 2-Brom-2-nitro-propan-1,3-diol  
 Sorbinsäure und ihre Salze  
 p-Hydroxybenzoesäure und ihre Ester und Salze  
 Zink-2-pyridinethiol-N-oxid  
 15 2-[(Hydroxymethyl)amino]-ethanol  
 Dithio-2,2'-bis(benzmethyl-amid)  
 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol  
 Thio-bis-(4-chlorphenol)  
 o-Phenyl-phenol  
 20 Chlormethyl-dijodmethylsulfon  
 p-Chlorphenyl-3-jodpropargyl-formal

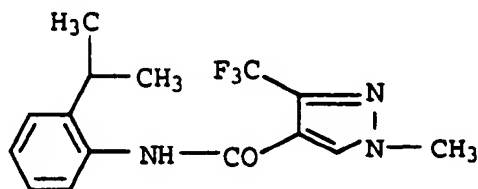
#### Synthesebeispiele

- 25 Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I genutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Daten aufgeführt.

#### 1. N-(2-(1-Methylethyl)phenyl)-1-methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäureamid

30

35



40

#### a) 1-Methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäureethylester

- Zu einer Lösung von 1,38 g Methylhydrazin in 30 ml Ethanol tropft man bei -35 bis -40 °C 7,20 g Ethoxymethyl-4,4,4-trifluoracetessigsäureethylester und rührt 1 Stunde bei 0 °C und 1 h bei 40 °C nach. Nach Verdampfen des Lösungsmittel isoliert man 6,02 g Kristalle vom Fp. 52 - 54 °C, der zu 85 % aus dem obigen Ester und zu 15 % aus 1-Methyl-5-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäureethylester besteht.

45

#### b) 1-Methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäure

- Zu 7,4 g Natriumhydroxid in 187 ml Wasser gibt man 41,5 g des obigen Rohprodukts aus a) setzt 3 ml Ethanol zu und rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Abfiltrieren von wenig Rückstand säuert man das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure auf pH 3 an. Nach Absaugen des Produkts, Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen isoliert man 29,0 g der obigen Säure vom Fp. 201 - 202 °C.

50

#### c) 1-Methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäure-2'-sec.-butylanilid

- Zu einer Lösung von 2,91 g der Säure aus b) und 1,60 g Triethylamin in 30 ml Dichlormethan tropft man bei 0 °C 1,90 g Thionylchlorid zu und rührt 3 Stunden bei 0 °C nach. Anschließend tropft man bei gleicher Temperatur eine Mischung von 2,43 g 2-sec.-Butylanilin und 1,60 g Triethylamin zu und rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur nach. Nach Waschen des Ansatzes mit 60 ml Wasser isoliert man nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels 4,30 g Rohprodukt, aus dem man nach Umkristallisation aus Cyclohexan 3,50 g des obigen Anilids vom Fp. 126 - 129 °C erhält.

55

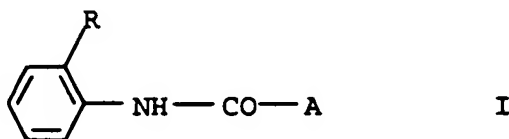
## Beispiel 2

Zu einer Lösung von 3,25 g 3-Chlorthiophen-2-carbonsäure in 40 ml Dichlormethan gibt man bei 0°C 2,4 g Triethylamin und tropft bei 0°C 2,62 g Thionylchlorid zu und rührt 16 Stunden bei Raumtemperatur nach. Anschließend kühlt man auf 0°C und tropft eine Mischung von 3,28 g 2-iso-Butylanilin und 2,4 g Triethylamin zu und rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur nach. Nach Waschen des Ansatzes mit 50 ml 8 % Schwefelsäure, 30 ml Wasser, 30 ml 10 % Natriumbicarbonat-Lösung und 30 ml Wasser, Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man 4,6 g Öl, das nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kiesel mit Cyclohexan-Essigester-Gemisch (99:1) 3,6 g 3-Chlorthiophen-2-carbonsäure-2-isobutylanilin als Öl liefert.

## Beispiel 3

- a) Zu einer Lösung von 1,5 g 2-iso-Butylanilin und 1,0 g Triethylamin in 12 ml Tetrahydrofuran tropft man bei 0°C 2,5 g 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolcarbonsäurechlorid (J. Het. Chem. 22, 1621 (1985)). Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 250 ml Wasser und extrahiert zweimal mit je 70 ml Essigester. Nach Trocknen, Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels sowie Anteilen des Rohprodukts mit Diisopropylether isoliert man 2,8 g 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolcarbonsäure-2'-isobutylanilid vom Fp. 107 - 108°C.
- b) In eine Lösung von 9,0 g des obigen Produkts und 0,7 g Phenol-4-sulfonsäure (65 %ig) in 100 ml Ethanol werden im Autoklav 30 ml Ammoniak aufgepreßt und bei 120°C 24 Stunden gerührt. Nach Entspannen wird der Austrag filtriert, eingeeengt und das Rohprodukt zwischen 300 ml Essigester und 100 ml Wasser verteilt. Aus der organischen Phase isoliert man nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels 7,0 g 2-Amino-4-trifluormethyl-5-thiazol-carbonsäure-2'-isobutylanilid vom Fp. 193 - 196.

Tabelle 1



| Bei-<br>spiel<br>Nr. | R   | A   | phys.<br>Daten<br>[Fp.<br>(°C)] |
|----------------------|---|---|---------------------------------|
| 1                    | CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | A1  | 106-107                         |
| 2                    | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | A1  | 105-108                         |
| 3                    | CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 3-Cl-thien-2-yl                                     | Öl                              |
| 4                    | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 3-Cl-thien-2-yl                                     | Öl                              |
| 5                    | CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 2-NH <sub>2</sub> -4-CF <sub>3</sub> -thiazol-5-yl  | 189-195                         |
| 6                    | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 2-NH <sub>2</sub> -4-CF <sub>3</sub> -thiazol-5-yl  | 193-196                         |
| 7                    | CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 1-CH <sub>3</sub> -3-CF <sub>3</sub> -pyrazol-4-yl  | 126-129                         |
| 8                    | CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 2-NH <sub>2</sub> , 4-CH <sub>3</sub> -thiazol-5-yl | 229-232                         |
| 9                    | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 2-NH <sub>2</sub> , 4-CH <sub>3</sub> -thiazol-5-yl | 219-220                         |
| 10                   | Cyclopentyl   | 2-NH <sub>2</sub> , 4-CH <sub>3</sub> -thiazol-5-yl | 256-257                         |

| Bei-<br>spiel<br>Nr. | R   | A  | phys.<br>Daten<br>[Fp.<br>(°C)] |
|----------------------|---|--|---------------------------------|
| 11                   | Cyclohexyl  | 2-NH <sub>2</sub> , 4-CH <sub>3</sub> -thiazol-5-yl  | 300-301                         |
| 12                   | Phenyl  | 2-NH <sub>2</sub> , 4-CH <sub>3</sub> -thiazol-5-yl  | 277-278                         |
| 13                   | Cyclopentyl   | 2-NH <sub>2</sub> , 4-CF <sub>3</sub> -thiazol-5-yl  | 208-209                         |
| 14                   | Cyclohexyl  | 2-NH <sub>2</sub> , 4-CF <sub>3</sub> -thiazol-5-yl  | 242-246                         |
| 15                   | Phenyl  | 2-NH <sub>2</sub> , 4-CF <sub>3</sub> -thiazol-5-yl  | 214-217                         |
| 16                   | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | 1-CH <sub>3</sub> , 3-CF <sub>3</sub> -pyrazol-4-yl  | 137-139                         |
| 17                   | CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>               | 1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -pyrazol-4-yl    | 158-160                         |
| 18                   | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | 1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -pyrazol-4-yl    | 121-123                         |
| 19                   | OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>                                 | 1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -pyrazol-4-yl    | 114-115                         |
| 20                   | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -pyrazol-4-yl    | 91- 93                          |
| 21                   | Cyclopentyl   | A1   | 130-133                         |
| 22                   | Cyclohexyl  | A1   | 126-128                         |
| 23                   | Phenyl  | A1   | 93- 94                          |
| 24                   | Cyclopentyl   | 3-Cl-thien-2-yl                                      | Öl                              |
| 25                   | Cyclopent-2-en-1-yl   | 3-Cl-thien-2-yl                                      | Öl                              |
| 26                   | Cyclohexyl  | 3-Cl-thien-2-yl                                      | Öl                              |
| 27                   | Phenyl  | 3-Cl-thien-2-yl                                      | 96- 99                          |
| 28                   | CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>               | 3-CH <sub>3</sub> -thien-2-yl                        | Öl                              |
| 29                   | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | 3-CH <sub>3</sub> -thien-2-yl                        | 78- 80                          |
| 30                   | Cyclopentyl   | 3-CH <sub>3</sub> -thien-2-yl                        | Öl                              |
| 31                   | Cyclohexyl  | 3-CH <sub>3</sub> -thien-2-yl                        | 95- 97                          |
| 32                   | Phenyl  | 3-CH <sub>3</sub> -thien-2-yl                        | Öl                              |
| 33                   | CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>               | 1-CH <sub>3</sub> , 3-CHF <sub>2</sub> -pyrazol-4-yl | 97-100                          |
| 34                   | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | 1-CH <sub>3</sub> , 3-CHF <sub>2</sub> -pyrazol-4-yl | 122-126                         |
| 35                   | Phenyl  | 1-CH <sub>3</sub> , 3-CHF <sub>2</sub> -pyrazol-4-yl | 115-118                         |
| 36                   | Phenyl  | 1-CH <sub>3</sub> , 3-CF <sub>3</sub> -pyrazol-4-yl  | 147-148                         |
| 37                   | 4-Cl-phenyl   | 1-CH <sub>3</sub> , 3-CF <sub>3</sub> -pyrazol-4-yl  | 151-153                         |
| 38                   | 4-OCH <sub>3</sub> -phenyl  | 1-CH <sub>3</sub> , 3-CF <sub>3</sub> -pyrazol-4-yl  | 152-154                         |
| 39                   | 4-F-phenyl  | 1-CH <sub>3</sub> , 3-CF <sub>3</sub> -pyrazol-4-yl  | 156-157                         |
| 40                   | 3-Cl-phenyl   | 1-CH <sub>3</sub> , 3-CF <sub>3</sub> -pyrazol-4-yl  | 92- 94                          |
| 41                   | 2-CH <sub>3</sub> -phenyl   | 1-CH <sub>3</sub> , 3-CF <sub>3</sub> -pyrazol-4-yl  | 119-122                         |
| 42                   | CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>   | 1-CH <sub>3</sub> , 3-CF <sub>3</sub> -pyrazol-4-yl  | 83- 85                          |
| 43                   | OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>                                 | 1-CH <sub>3</sub> , 3-CF <sub>3</sub> -pyrazol-4-yl  | 96- 98                          |
| 44                   | Phenyl  | 1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -pyrazol-4-yl    | 158-160                         |
| 45                   | 4-Cl-phenyl   | 1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -pyrazol-4-yl    | 165-166                         |
| 46                   | 4-OCH <sub>3</sub> -phenyl  | 1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -pyrazol-4-yl    | 156-157                         |
| 47                   | 4-F-phenyl  | 1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -pyrazol-4-yl    | 175-176                         |

| Bei-<br>spiel<br>Nr. | R                         | A   | phys.<br>Daten<br>[Fp.<br>(°C)] |
|----------------------|---------------------------|---|---------------------------------|
| 48                   | 3-Cl-phenyl               | 1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -pyrazol-4-yl | 104-106                         |
| 49                   | 2-CH <sub>3</sub> -phenyl | 1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -pyrazol-4-yl | 137-139                         |

Beispiele zur biologischen Wirkung:

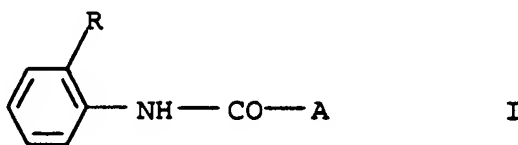
#### Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea

Paprikasämlinge (Sorte: "Neusiedler Ideal Elite") mit 4-5 gut entwickelten Blättern wurden mit einer wäßrigen Suspension [80% Wirkstoff / 20% Emulgator in der Trockenmasse] des Wirkstoffs tropfnaß gespritzt. Nach dem Abtrocknen des Spritzbelags wurden die Pflanzen mit einer Konidienaufschwemmung des Pilzes Botrytis cinerea besprüht und anschließend 5 Tage bei 22-24 °C und hoher Luftfeuchtigkeit aufbewahrt.

Nach dieser Zeit wiesen die nicht mit Wirkstoff vorbehandelten Kontroll-Pflanzen einen Pilzbefall von 80% auf, während die mit jeweils 500 ppm der Verbindungen Nr. 2, 5, 7, 8, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19 und 20 behandelten Pflanzen maximal zu 15% befallen waren.

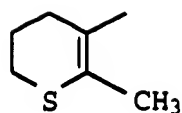
#### Patentansprüche

##### 1. Carbonsäureanilide der Formel I

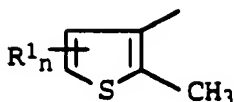


in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

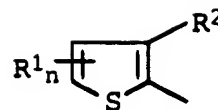
- R C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können;  
 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyloxy oder C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkenyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen tragen können;  
 Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio;  
 A ein cyclischer Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5:



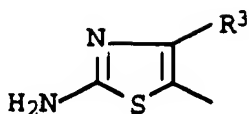
A1



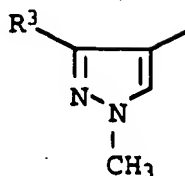
A2



A3



A4



A5

in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sup>2</sup> Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R<sup>1</sup> verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt,

wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht,

ausgenommen Verbindungen I, in denen A für A5 steht und

- R<sup>3</sup> Methyl bedeutet, wenn

R für Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht oder in denen

- R<sup>3</sup> Difluormethyl bedeutet, wenn

R für Cyclohexyl, 4-t.-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 2,6-ethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t.-Butylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentyloxy, 5,5-Dimethylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht oder in denen

- R<sup>3</sup> Chlordifluormethyl bedeutet, wenn

R für Cyclopentyl oder Cycloheptyl steht oder in denen

- R<sup>3</sup> Trifluormethyl bedeutet, wenn

R für Cyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-t.-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, 4-Methylcyclohexyloxy, 2,6-Dimethylcyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 2-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t.-Butylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Ethyl-2-methylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentyloxy, 2-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 3-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht.

2. Carbonsäureanilide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5 steht, in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

R<sup>2</sup> Halogen oder Methyl;

R<sup>3</sup> Methyl oder C<sub>1</sub>-Halogenalkyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R<sup>1</sup> verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.

3. Carbonsäureanilide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5 steht, in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

R<sup>2</sup> Chlor oder Methyl;

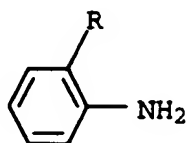
R<sup>3</sup> Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R<sup>1</sup> verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Carbonsäurehalogenid der Formel II

Hal-CO-A II

in der Hal für ein Halogenatom steht, in an sich bekannter Weise in Gegenwart einer Base mit einem Anilin der Formel III



III

umsetzt.

5. Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, enthaltend eine fungizide Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 und inerte Zusatzstoffe.
6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, ihren Lebensraum und/oder die von Schadpilzen freizuhaltenden Pflanzen oder Materialien mit einer fungizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 behandelt.
7. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 zur Bekämpfung von Schadpilzen.
8. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 zur Bekämpfung von Botrytis.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 4540

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |  |  |
|---|---|--|--|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betrifft Anspruch                                | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)  |
| X   | FR-A-2 337 997 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION)<br>* Ansprüche *  | 1,7,8  | C07D277/56<br>C07D231/14<br>C07D333/38<br>C07D335/02<br>A01N43/78<br>A01N43/10<br>A01N43/18<br>A01N43/56 |
| D   | & DE-A-27 01 091 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION)<br>---  |  |  |
| X   | WO-A-91 01311 (MONSANTO COMPANY)<br>* Ansprüche *   | 1,7,8  |  |
| X   | EP-A-0 371 950 (MONSANTO COMPANY)<br>* Ansprüche *  | 1,7,8  |  |
| X   | FR-A-1 546 183 (UNIROYAL INC.)<br>*Résumé*  | 1,7,8  |  |
| X   | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 19, 11. November 1974, Columbus, Ohio, US; abstract no. 115750j, ABDEL-LATEEF ET AL 'Systemic and chemotherapeutic fungicidal activity-chemical structure relation of some 4-methyl-5-thiazolecarboxylic acid derivatives.Laboratory screening tests' Seite 142 ;<br>* Zusammenfassung *<br>& ACTA PHYTOPATHOL. Bd. 8, Nr. 3 , 1973<br>Seiten 269 - 282<br>---<br>-/-- | 1,7,8  | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)<br>C07D   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |  |  |
| Recherchenort<br>DEN HAAG   |   | Abschlußdatum der Recherche<br>16. Dezember 1993 | Prüfer<br>Henry, J   |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |   |  |  |



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 4540

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |  |  |   |
|---|--|--|---|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betrifft Anspruch                                | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5) |
| X   | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, no. 15,<br>13. April 1981, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 115825f,<br>G. A. WHITE ET AL 'Thiophene carboxamide<br>fungicides'<br>Seite 187 ;<br>* Zusammenfassung *<br>& PESTIC. BIOCHEM. PHYSIOL<br>Bd. 14, Nr. 1 , 1980<br>Seiten 26 - 40<br>--- | 1,8  |   |
| D,X   | PESTICIDE BIOCHEMISTRY AND PHYSIOLOGY<br>Bd. 25, Nr. 2 , April 1986 , NEW YORK<br>Seiten 188 - 204<br>G.A. WHITE ET AL 'Thiophene carboxamide<br>fungicides'<br>* Seite 188 - Seite 191 *<br>---   | 1,7,8  |   |
| P,D,<br>X   | WO-A-93 11117 (MONSANTO COMPANY)<br><br>* Ansprüche *<br>---   | 1,7,8  |   |
| P,X   | EP-A-0 545 099 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>* Ansprüche *<br>-----   | 1,7,8  |   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |  |  | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int.Cl.5) |
| Recherchanort<br>DEN HAAG   |  | Abschlußdatum der Recherche<br>16. Dezember 1993 | Prüfer<br>Henry, J                      |
| <div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</div> <div><div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer<br/>anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : mündliche Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur</div><div>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br/>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder<br/>nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br/>-----<br/>A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes<br/>Dokument</div></div> |  |  |   |